

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-188160

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)7月6日

G 03 G 9/113

7144-2H

G 03 G 9/10

351

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 電子写真用キャリア

⑯ 特 願 平2-316146

⑰ 出 願 平2(1990)11月22日

⑱ 発 明 者 佐 藤 祐 弘 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 池 田 武 志 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ⑳ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 ㉑ 代 理 人 弁理士 豊田 善雄 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

電子写真用キャリア

## 2. 特許請求の範囲

(1) 架橋されたアルコキシアルキル化ポリアミド樹脂で被覆されていることを特徴とする電子写真用キャリア。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明はトナーとともに静電荷像現像剤を構成する電子写真用キャリアに関する。

## 〔従来の技術〕

電子写真法として米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に種々の方法が記載されているが、これらの方法は、いずれも光導電層に原稿に応じた光像を照射することにより静電潜像を形成し、次いで該静電潜像上にこれとは反対の極性を有するトナーと呼ばれる着色

微粉末を付着させて該静電潜像を現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、熱、圧力あるいは溶剤蒸気等により定着し複写物を得るものである。

該静電潜像を現像する工程は、潜像とは反対の極性に帯電せしめたトナー粒子を静電引力により吸引せしめて静電潜像上に付着させるものであるが(反転現像の場合は、潜像の電荷と同極性の摩擦電荷を有するトナーを使用)、一般にかかる静電潜像をトナーを用いて現像する方法としては大別してトナーをキャリアと呼ばれる媒体に少量分散させたいわゆる二成分系現像剤を用いる方法と、キャリアを用いることなくトナー単独使用のいわゆる一成分系現像剤を用いる方法とがある。

一般にかかる二成分系現像剤を構成するキャリアは導電性キャリアと絶縁性キャリアとに大別される。

導電性キャリアとしては通常酸化又は未酸化の鉄粉が用いられているが、この鉄粉キャリアを成分とする現像剤においてはトナーに対する摩擦帯

電性が不安定であり、又現像剤により形成される可視像にカブリが発生するという問題点がある。即ち現像剤の使用に伴い、鉄粉キャリア粒子の表面にトナー粒子が付着するためキャリア粒子の電気抵抗が増大してバイアス電流が低下し、しかも摩擦帯電性が不安定となり、この結果形成される可視像の画像濃度が低下しカブリが増大する。

又絶縁性キャリアとしては一般に鉄、ニッケル、フェライト等の強磁性体よりなるキャリア芯材の表面を絶縁性樹脂により均一に被覆したキャリアが代表的なものである。このキャリアを用いた現像剤においては、キャリア表面にトナー粒子が融着することが導電性キャリアの場合に比べて著しく少なく、耐久性に優れ、使用寿命が長い点で特に高速の電子複写機に好適であるという利点がある。

しかしながら、この絶縁性キャリアにおいては、キャリア芯材の表面を被覆する被覆層が、十分な耐摩減性及び芯材との強力な接着性を有すること（耐久性）、キャリア表面にトナーによる

膜体が形成されぬよう被覆層が良好な固着防止特性を有すること（トナースペント特性）、及びキャリアと共に用いられる特定のトナーとの摩擦により所望の値ならびに極性の帯電状態が得られること（帯電性）が要求される。即ち、キャリアは現像器内において、他のキャリア粒子及びトナー粒子と摩擦されるが、キャリア被覆層の表面にトナーが付着して被膜が形成されると帯電特性が不安定となる。

このようなスペント化を防止するため、従来よりキャリア表面に種々の樹脂をコートする方法が提案されているが、十分満足のいくものは得られていない。

例えば、四フッ化エチレン共重合体等のフッ素系樹脂をコートしたキャリアは臨界表面張力が低いためトナーのスペント化は起こりにくい、成膜性が悪くキャリア芯材を充分均一に覆うことができず安定した帯電特性が得られない。又、芯材との接着性も弱く、耐摩耗性に不満足である。更に、その帯電系列との関係から、フッ素系樹脂

コートキャリアは、負帯電性トナーにおいては充分な帯電能力を持ち得ない。

一方、スチレン・メタクリレート共重合体等のアクリル系樹脂でコートされたキャリアは、成膜性が良好でキャリア芯材との接着性も強く、耐摩耗性に優れており、前述のフッ素系樹脂と混合して使用されたり単独で使用される。しかしながら、このアクリル系樹脂は臨界表面張力が比較的高いため、繰返しの使用に際してはやはりトナーのスペントが起こり易く、現像剤の寿命に若干問題がある。

又、成膜性が良くなれば必然的に高抵抗化し、前述の様なトナーのチャージアップによるキャリアからのトナー離れが悪くなる。

更に、この様にトナーがキャリアから離れづらくなった状態で現像を長時間続けていると、上述のトナーによるキャリアのスペント化が一層促進されることとなり好ましくない。

又、キャリアがあまりに高抵抗すぎる場合、画像濃度の低下、ベタ部中間調の再現性の劣化、或

いは、感光体上へキャリアが現像されてしまい感光体を傷つけたり、画像上にキャリアが付着してしまうことがある。

この様に、キャリア表面の抵抗をコントロールしつつコート材の成膜性を損なわない様にすることは大変重要でありながら困難なことなのである。

又、キャリアの表面抵抗は一般に低温低湿、高温高湿等の環境条件の変動にともない変化し易い。その結果、例えば低温低湿下では水分量減少による高抵抗化、及びチャージアップによる画像濃度低下等が発生させ、又、高温高湿下では吸水量増大による低抵抗化、トリボ低下によるカブリ、飛散といった問題を発生させてしまう。

従って、キャリアの表面抵抗が環境変動に依存しないことは重要な特性である。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、環境の変動に対して摩擦帯電特性の変動が小さく、長期にわたって極めて安定した画像を与えるキャリアを提供することにある。

る。更に他の目的は適度な表面抵抗を有し、チャージアップすることが少なく、常に安定して高い現像効率を与え、高い画像濃度を維持しうるキャリアを提供することにある。更に他の目的は適度な表面抵抗を有し、感光体上及び紙上へキャリア付着することのないキャリアを提供することにある。更に他の目的は、キャリア芯材に対して優れた接着性を有する被覆材で被覆されたキャリアを提供することにある。更に他の目的は摩耗及び衝撃等に対して十分な機械的強度を有する被覆材で被覆されたキャリアを提供することにある。更に他の目的はトナーがスベント化しにくく高耐久な被覆キャリアを提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段及び作用】

本発明は、樹脂被覆された電子写真用キャリアであって、該被覆樹脂が架橋されたアルコキシアルキル化ポリアミド樹脂であることを特徴とするキャリアである。

一般に、6ナイロン等に代表されるポリアミド樹脂は耐摩耗性、及び弾力性に富んでおり、良好

更に、樹脂に架橋構造を付与することで耐摩耗性、機械的強度、耐吸湿性、帯電性等の諸特性を格段に向上させることが可能となる。

本発明のキャリアはキャリア芯材を架橋されたアルコキシアルキル化ポリアミド樹脂で被覆することで得られる。本樹脂被覆キャリアを得る工程としては、先ず、母体となるポリアミド樹脂において、その主鎖中の官能基を置換反応によってアルコキシアルキル化する。次にこの樹脂をキャリアに塗布し、塗膜形成後に任意に選択された酸を触媒として架橋させる。

架橋構造が本発明において如何なる効果をもたらしているかという点、架橋することで三次元の複雑な立体的な網状構造となるため、未架橋時に比べ硬化し、安定となる。従って、耐摩耗性、耐衝撃性などの機械的強度がその重要な特性として要求されるキャリアの被覆材として、望ましい形態をとっているといえる。未架橋のポリアミド樹脂はややタックを有し、キャリア被覆した際、キャリアの流動性がやや低下するが架橋体となる

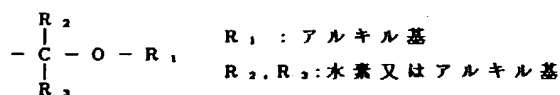
なキャリア被覆樹脂と考えられていたが、一般的な有機溶剤に対して溶けにくく、流動床によるスプレー法等で樹脂溶液を被覆させるのが一般的であるキャリアの被覆樹脂としては難点があった。

本発明においては、これを改良すべく、ナイロンを原料として、ナイロンの主鎖上のアミド結合  $-NHCO-$  の水素原子をアルコキシアルキル基で置換し、アルコール等に可溶とした後、更に酸などの触媒を用いて分子内部に架橋構造を持たせ、機械的強度を向上させたことを特徴とする樹脂をキャリア被覆樹脂に用いるものである。

更なる大きな特徴として、このアルコキシアルキル化により、樹脂の抵抗がコントロールできる。即ち、6ナイロン等の通常のナイロンは、その体積固有抵抗が  $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  以上と非常に高く、先述した様にこのままでは高抵抗すぎてしまうが、本発明によるアルコキシアルキル化することにより抵抗を  $10^8 \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  にコントロールできるのである。

ことで表面が硬化し、キャリア間の摩擦が低下して流動性が向上する。又、架橋体となることで耐水性も向上する。

本発明に用いられるアルコキシアルキル化ポリアミド樹脂とは、樹脂中のアミド結合  $-NHCO-$  の水素原子をアルコキシアルキル基で置換したものであり、下記の構造を有するものである。



$R_1$  は、好ましくは炭素数10以下のアルキル基、又、 $R_2$ 、 $R_3$  は、好ましくは炭素数5以下のアルキル基又は水素であり、更に好ましくは  $R_2$ 、 $R_3$  の少くとも一方が水素である。

又、本発明に用いる架橋されたアルコキシアルキル化ポリアミド樹脂において、アルコキシアルキル化度は、10～50mol%、好ましくは20～40mol%が適切である。10mol%以下では、本発明の効果が十分でなく、溶剤にも

溶解しづらくなる。又、アルコキシアルキル化度が高くなるにつれて溶剤に対する溶解性は増加し、ゴム弾性が増す傾向にあり、50mol%以上では、柔らかすぎてキャリアの被覆材としては不適となる。

アルコキシアルキル基の種類にもよるが、上記アルコキシアルキル化度を調整することで、キャリアの表面抵抗をコントロールすることができ、上述のアルコキシアルキル化度10~50mol%の範囲内で、キャリアの表面抵抗が $10^8 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲に調節でき、本発明の特徴のひとつである「高すぎない適当な値の」表面抵抗が得られるのである。

アルコキシアルキル化率の測定は、例えば以下のようなViebock-Schwappach法(Berichteder Deutschen Chemischen Gesellschaft, 53, 2318 (1930))を用いて測定する。

(以下余白)

のアルコキシ基が存在すると、3[mol]のヨウ素が遊離し、このヨウ素は6[mol]のチオ硫酸ナトリウムで滴定されるのである。今、滴定に用いるチオ硫酸ナトリウムの濃度を0.1[N]、滴定量をx[mL]とすると、これはチオ硫酸ナトリウム $0.1 \times x / 1000$ [mol]に相当するので、この量に相当するアルコキシ基のモル量は

$$\frac{1}{6} \times \frac{0.1 \times x}{1000} \quad [\text{mol}]$$

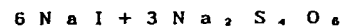
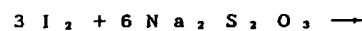
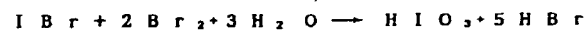
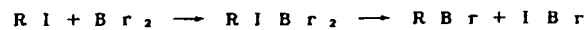
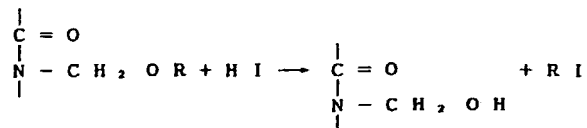
である。従ってアルコキシ基を含んだサンプル(分子量M)の全量をS[g]とすると、

$$\text{アルコキシアルキル化率} = \frac{\frac{1}{6} \times \frac{0.1 \times x}{1000}}{\frac{S}{M}} \times 100 \quad [\text{mol}\%]$$

となる。

以上の様にしてアルコキシアルキル化率が求められる。

アルコキシアルキル化ポリアミド樹脂の合成例としては、例えばナイロン-6樹脂50gをギ酸



上式で示すようにアルコキシ基は、ヨウ化水素酸とともに加熱すると、容易に分解してヨウ化アルキルを生成する。生成したヨウ化アルキルは微量の臭素を含む酢酸ナトリウムと酢酸の混合液に吸収されて臭化アルキルと臭化ヨウ素となる。後者は更にヨウ素酸と臭化水素に酸化されるが、余分な臭素はギ酸で分解し、臭化水素は酢酸ナトリウムで中和した後ヨウ化カリウムを加えて、遊離したヨウ素をチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。

上記の化学反応式から分かるように1[mol]

250g、無水酢酸250gの混合溶媒中に入れ攪拌溶解する。これにパラホルムアルデヒド15g、メタノール15gを加え、60℃に加熱し5時間反応させる。次に反応物溶液を室温まで冷却後アセトン5L中にあけ、再沈濾過し白色の反応生成物を得る。この生成物を大量の水中で攪拌洗浄し、濾過後40℃ 10~20mmHgの条件下で減圧乾燥して、54.1gのメトキシメチル化ナイロン6(アルコキシアルキル化率: 30.6mol%)を得ることができる。

ここで、本発明に用いられる架橋されたアルコキシアルキル化ポリアミド樹脂の主鎖となるアルコキシアルキル化ポリアミド樹脂を例示する。

(以下余白)

ポリアミド樹脂主鎖の成分例

成分例	樹脂名	重量平均分子量	アルコキシアルキル化率 (mol%)
(1)	メトキシメチル化6ナイロン	176,000	34.5
(2)	エトキシメチル化6,66共重合ナイロン 重量組成比 6/66=1/1	112,000	35.2
(3)	メトキシメチル化6,66,610共重合ナイロン 重量組成比 6,66,610=1/1/1	223,000	30.1
(4)	エトキシメチル化6,12,610共重合ナイロン 重量組成比 6,12,610=2/1/1	155,000	27.7

本発明において用いられる被覆樹脂は上記の如くアルコキシアルキル化ポリアミド樹脂を更に架橋化して得られるものである。

又、キャリア被覆樹脂として、本発明の架橋さ

その方法として、架橋反応の触媒となる酸の種類を選択したり、或いは反応温度を制御することで架橋率を変えたり、或いは架橋による損失を見越して、予めアルコキシアルキル基含有量を高めるなどの調節方法がある。

以下にその方法の具体例を示す。

先ず、メタノール85重量部にクエン酸0.45重量部を溶解する。この溶液にアルコキシアルキル化ポリアミド樹脂(1)15重量部を溶解させる。この溶液をキャリア被覆溶液として、塗布機(スピラコーター、岡田精工社製)を用いて、平均粒径70 $\mu$ mのフェライトキャリアに塗布する。塗布後70~80℃で予備乾燥して溶剤を揮発させた後、120℃~130℃で5~10分熱処理する。得られた樹脂被覆キャリアの樹脂被覆量は0.70重量%であった。このキャリアの被覆樹脂の架橋度を前記のアルコキシアルキル化率測定法を用いて、消失したアルコキシアルキル基の量から算出したところ、8.2mol%であった。

れたアルコキシアルキル化ポリアミド樹脂を単独で用いることができるのはもちろんであるが、他のキャリア被覆用に使われている樹脂と混合して用いることもできる。

次に、アルコキシアルキル化ポリアミド樹脂の架橋化について説明する。

前述の方法で合成したアルコキシアルキル化ポリアミド樹脂とクエン酸、アジピン酸、酒石酸、マレイン酸などの有機酸或いは次亜リン酸などを同一溶媒中に溶解させ、キャリアに被覆形成時に熱処理を施し、酸を触媒とした自己架橋反応を進行せしめ、架橋体を形成させるのである。架橋反応が分子内部のいかなる部位で起こるかと言うと、酸を触媒としてアルコキシアルキル基が分解して自己架橋して架橋体を形成する。従って本発明のポリアミド樹脂がその本来の特性を発揮するためにはアルコキシアルキル基を所定量保持していることが必須であり、また、そうするためには部分的に架橋するように反応を制御する必要がある。

本発明による被覆樹脂のキャリア芯材に対する塗布量は、被覆樹脂固型分が0.05~30重量%、0.05重量%未満では、キャリア芯材の被覆効果が十分でない。

本発明に用いられるキャリア芯材としては、鉄粉、フェライト等の一般に使用されているものが使用でき、その粒径は10~1000 $\mu$ m、好ましくは、20~200 $\mu$ mが適当である。

尚、本発明において、電気抵抗の測定方法は、第1図の方法で測定する方法が例示される。即ち、一般的にキャリアの電気抵抗は第1図に示してある装置で、100Vの電圧を印加し、そのとき流れる微小電流を測定し、これから比抵抗 $\rho$ (ohm $\cdot$ cm)を求めるが、キャリアは粉体であるために充填率によって変化する場合があります、注意を要する。

ここで本発明におけるトナーのキャリアに対する摩擦帯電量の測定法を第2図を用いて詳述する。

第2図が摩擦帯電量測定装置の説明図である。

底に500メッシュ(キャリア粒子の通過しない大きさに適宜変更可能)の導電性スクリーン23のある金属製の測定容器22に摩擦帯電量を測定しようとする現像剤担持体上の磁気ブラシ(トナーと磁性粒子の混合物)を入れ金属製のフタ24をする。このときの測定容器22全体の重量を秤り $W_1$ (g)とする。次に、吸引機21(測定容器22と接する部分は少なくとも絶縁体)において、吸引口27から吸引し風量調節弁26を調整して真空計25の圧力を250mmHgとする。この状態で充分(約1分間)吸引を行いトナーを吸引除去する。このときの電位計29の電位を $V$ (ボルト)とする。ここで28はコンデンサーであり容量を $C$ ( $\mu F$ )とする。又、吸引後の測定容器全体の重量を秤り $W_2$ (g)とする。この摩擦帯電量 $Q$ ( $\mu c/g$ )は下式の如く計算される。

$$Q(\mu c/g) = \frac{C \times V}{W_1 - W_2}$$

ただし、測定条件は、23℃、65%RHとする。

このキャリアとキャノン製NP-5000用トナーを混合し(トナー濃度2%)、現像剤を作製し、NP-5000複写機を用いて種々の環境で画像形成テストを行った。

その結果、画像反射濃度は常温常湿下で1.35、低温低湿下で1.32、高温高湿下で1.37とそれぞれ高く、鮮明な画像が得られた。この時のトナーのトリボ電荷量を測定したところ、常温常湿下で $-7.7 \mu c/g$ 、低温低湿下で $-8.1 \mu c/g$ 、高温高湿下で $-7.1 \mu c/g$ であり、環境の差に実質的に依存せず、安定していた。更に、この現像剤を用いて、常温常湿下で20万枚の複写耐久試験を行ったところ、20万枚後でも画像反射濃度1.32と充分高く、かつ鮮明な画像が得られた。またキャリア表面を電子顕微鏡で観察したところ、トナーのスベント化や被覆樹脂の剥離等の劣化がないことが明らかになった。

#### 実施例2

前述した樹脂例(2)15重量部をクエン酸

る。

#### [実施例]

##### 実施例1

前述した樹脂例(1)15重量部を予めクエン酸0.3重量部を溶解させたメタノール85重量部に溶解し、キャリア被覆溶液を調製した。この溶液を塗布機(スピラコーター、岡田精工社製)を用いて、平均粒径 $100 \mu m$ の不定形鉄粉に塗布した。乾燥工程を経て得られた樹脂被覆キャリアの樹脂被覆量は、0.91重量%であり、電子顕微鏡による観察から鉄粉の芯材が被覆樹脂で、芯材の表面が露出することなく、均一に被覆されていることが認められた。

得られたキャリアを常温常湿(23℃/60%RH)、低温低湿(15℃/20%RH)、高温高湿(32.5℃/80%RH)の各環境に4日間放置後、電気抵抗を第1図の方法で測定したところ各々 $5.7 \times 10^9 \Omega \cdot cm$ 、 $1.2 \times 10^{10} \Omega \cdot cm$ 、 $3.8 \times 10^9 \Omega \cdot cm$ であった。

0.5重量部を溶解したメタノール85重量部に溶解し、キャリア被覆溶液を調製し、平均粒径 $45 \mu m$ のフェライト粒子に実施例1と同様の方法で塗布、乾燥を行ない樹脂被覆キャリアを得た。このキャリアの樹脂被覆量は0.93重量%であり、電子顕微鏡による観察から、樹脂による均一な被覆がなされていることが認められた。このキャリアの第1図の方法による電気抵抗は常温常湿、低温低湿、高温高湿の各環境下で、各々 $5.8 \times 10^{10} \Omega \cdot cm$ 、 $9.8 \times 10^{10} \Omega \cdot cm$ 、 $8.1 \times 10^9 \Omega \cdot cm$ であった。

このキャリアとキャノン製フルカラー複写機CLC-500用シアントナーとを混合し(トナー濃度5%)現像剤を作製し、現像コントラストを350Vに設定したCLC-500を用い種々の環境下で画像形成テストを行った。

その結果、画像反射濃度は常温常湿下で1.52、低温低湿下で1.49、高温高湿下で1.55とそれぞれ充分高く、鮮明でかつ階調性

の優れた画像が得られた。

又、低温低湿下で白ベタを連続300枚複写した直後にベタ画像を複写したところ、画像反射濃度1.48と充分高く、チャージアップによる濃度低下やカブリといった画像劣化は認められなかった。

#### 実施例3

前述した樹脂例(3) 25重量部をマロン酸0.5重量部、エタノール75重量部に溶解し、被覆溶液を調製し、平均粒径100 $\mu$ mのフェライト粒子に実施例1と同様の方法で塗布し、樹脂被覆キャリアを得た。このキャリアの樹脂被覆量は0.88重量%であり、電子顕微鏡による表面観察から樹脂による均一な被覆がなされていることが認められた。このキャリアを各環境に4日間放置して第1図の方法により電気抵抗を測定したところ常温常湿下で $8.1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 、低温低湿下で $8.8 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 、高温高湿下で $7.4 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

このキャリアとNP-5000用トナーを混合

布した。乾燥工程を経て得られた樹脂被覆キャリアの樹脂被覆量は、0.85重量%であり、電子顕微鏡による観察からフェライトの芯材が被覆樹脂で、芯材の表面が露出することなく、均一に被覆されていることが認められた。

得られたキャリアを常温常湿、低温低湿、高温高湿の各環境に4日間放置後、電気抵抗を第1図の方法で測定したところ、各々 $3.6 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $3.5 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $3.7 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

このキャリアとキャノン製複写機NP-4835色現用赤トナーとを混合し(トナー濃度8%)、現像剤を作製し、画像形成テストを行ったところ、画像反射濃度は常温常湿下で1.35、低温低湿下で1.34、高温高湿下で1.37とそれぞれ高く、カブリのない鮮明な画像が得られた。この時のトナーのトリボ電荷量は常温常湿下で $+18.9 \mu\text{C/g}$ 、低温低湿下で $+18.2 \mu\text{C/g}$ 、高温高湿下で $+19.0 \mu\text{C/g}$ であり、環境の差に実質的に依存せず、

し(トナー濃度2%)現像剤を作製し、三環境トリボを測定したところ、常温常湿下で $-7.7 \mu\text{C/g}$ 、低温低湿下で $-8.1 \mu\text{C/g}$ 、高温高湿下で $-7.4 \mu\text{C/g}$ と安定していた。この現像剤を用いてNP-5000改造機で常温常湿下で連続20万枚の複写耐久試験を行った。

その結果、耐久初期、画像反射濃度1.32であったが、20万枚の複写後でも1.30と充分濃度が高く、かつカブリ、飛散等による画像劣化も認められなかった。また、20万枚耐久後の現像剤を採取し、キャリアだけ分離して電子顕微鏡で表面観察を行ったところ、トナーのスベント化や被覆材の剝離等のキャリア劣化も認められなかった。

#### 実施例4

前述した樹脂例(4) 15重量部をクエン酸0.5重量部を溶解させたメタノール85重量部に溶解し、キャリア被覆溶液を調製した。この溶液を塗布機(スピラコーター、岡田精工社製)を用いて、平均粒径70 $\mu$ mのフェライト粒子に塗

安定していた。また上記各々の環境で上記現像剤を1ヵ月放置した後、同様の画出しを行ったが、この際の初期画像においても異常は認められなかった。

#### 比較例1

6,66,610共重合ナイロン(重量平均分子量175,000、重量組成比6/66/610=2/2/1)2重量部をメタノール98重量部に溶解し、この溶液を塗布機(スピラコーター、岡田精工社製)を用いて、平均粒径100 $\mu$ mの不定形鉄粉に塗布した。乾燥工程を経て得られた樹脂被覆キャリアの樹脂被覆量は、0.83重量%であり、電子顕微鏡による表面観察を行ったところ、芯材の突起部分の塗膜が薄くなっており、均一に被覆されていないことが判明した。得られたキャリアを常温常湿、低温低湿、高温高湿の各環境下に4日間放置後、電気抵抗を測定したところ、各々 $7.3 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $4.8 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $8.4 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

このキャリアとキャノン製NP-5000用トナーを混合し(トナー濃度2%)現像剤を作製し、トナーのトリボ電荷量を測定したところ、常温常湿下で $-10.0 \mu\text{c/g}$ 、低温低湿下で $-11.5 \mu\text{c/g}$ 、高温高湿下で $-6.4 \mu\text{c/g}$ と環境変動が認められた。又、三環境で画像形成テストを行ったところ、画像反射濃度は常温常湿下で1.21、低温低湿下で1.03、高温高湿下で1.40と濃度差が著しく、さらに、低温低湿、高温高湿下で1万枚の複写耐久試験を行った。

その結果、低温低湿下では次第に画像反射濃度が低下してゆき、2000枚時は0.80となっていた。原因を調べてみるとトナートリボ電荷量が $-16.0 \mu\text{c/g}$ と、かなりチャージアップしていることが判明した。また1万枚時の画像濃度は0.72となっていた。耐久後に現像剤を採取して、キャリアのみ分離して電子顕微鏡で表面を観察したところ、一部、トナーがスペント化しているのが認められた。また高温高湿下では

100枚を過ぎたところから飛散による画像劣化がひどくなり、1500枚で耐久試験を中止した。原因を調べてみるとトナートリボ電荷量が $-3.4 \mu\text{c/g}$ と著しく低下したためと分った。

#### 【発明の効果】

本発明は、アルコキシアシル化により樹脂の抵抗がコントロールでき、更に架橋させることにより耐摩耗性、機械的強度、吸湿性、帯電性等の諸特性を被覆樹脂に付与しており、あらゆる環境下において長期にわたって高濃度で安定した画像を与える。

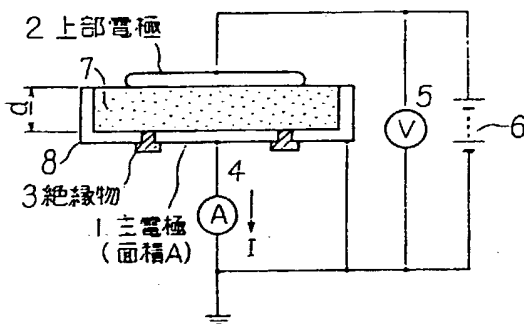
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、キャリアの電気抵抗値を測定するための装置を模式的に示した概略図であり、第2図は、二成分系現像剤のトナーの摩擦電荷を測定するための装置を模式的に示した概略図である。

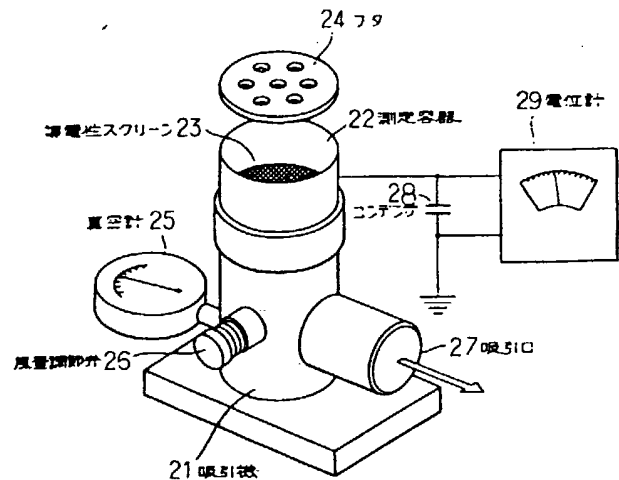
出願人 キヤノン株式会社

代理人 豊田 善雄

(ほか1名)



第1図



第2図